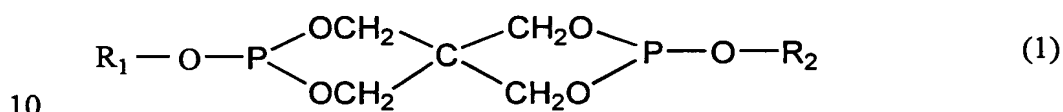


## Partial English Translation of JP-A-49-128044 (published December 7, 1974)

Page 1, lower left column, lines 4-18 (claim):

2. Claim:

- 5        A propylene polymer composition, comprising a mixture of 100 weight parts of a propylene polymer with 0.01 to 5.0 weight parts of an organic phosphite compound of general formula (1) below and 0.01 to 5.0 weight parts of a soap of a metal of group IIa, wherein the general formula (1) is:



- (wherein: R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub>, independently of each other, denote a hydrogen atom, or alkyl, aryl, cycloalkyl, arylalkyl, alkylaryl or a substituted group of these groups, or a polyphenol or polyhydric alcohol residue having residual hydroxyl groups or having  
15        residual hydroxyl groups of which at least one is a phosphite ester).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



特許庁  
(2,000円)

特 許 願

昭和48年4月9日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称

プロピレン重合体組成物

2. 発明者

埼玉県浦和市白幡1498番地  
アデカ・ア-ガス化学株式会社内

大 崎 利 男

3. 特許出願人

埼玉県浦和市白幡1498番地

アデカ・ア-ガス化学株式会社

代表者 村 田 久 人

4. 代理人

東京都中央区日本橋横山町1の3中井ビル

(6389)弁理士 古 谷 肇

(外1名)

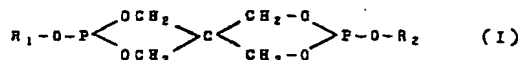
明 細 書

1. 発明の名称

プロピレン重合体組成物

2. 特許請求の範囲

プロピレン重合体100重量部に下記の一般式(I)で表わされる有機ホスファイト化合物0.01~5.0重量部及びオII族金属の石鹸0.01~5.0重量部を配合してなるプロピレン重合体組成物。



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は各々独立して水素原子、アルキル、アリール、シクロアルキル、アリールアルキル、アルキルアリール、これらの置換された基、多価フェノール又は多価アルコール残基で水酸基が残っている基、あるいは少なくともその一つがホスファイトエステルとなつている基を示す。)

3. 発明の詳細な説明

本発明はプロピレン重合体組成物に関し、更

⑨ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 49-128044

⑬公開日 昭49.(1974)12. 7

⑭特願昭 48-40174

⑯出願日 昭48.(1973)4. 9

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

⑫日本分類

7333 48

2571C111.12

6843 48

2571A232.41

6843 48

2571A231.51

6843 48

2571A231.61

6679 44

16 E48

に詳しくは、溶融加熱時、高温加工後の熱安定性が著しく改良されたプロピレン重合体組成物に関する。

プロピレン重合体は空気の下での押出成型、射出成型、繊維成型等の加工作業の間昇温下に保持されると著しく劣化が促進される。このため、従来より溶融加熱時の劣化を抑制するために、フェノール系抗酸化剤、アミン系抗酸化剤、ホスファイト系抗酸化剤、硫黄系抗酸化剤等を基体とする若干の物質、並びにこれらの成分よりなる混合物が既に提案されている。

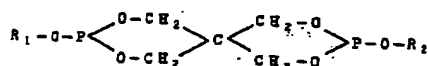
商業的な要求を充たすためには、プロピレン重合体が処理の間およびその後において、その物理的性質を保持することが極めて重要であることはいうまでもない。

しかしながら、これら公知の安定剤系はプロピレン重合体樹脂の融融状態、高温加工後の熱安定性改良が充分ではない。

本発明者らはかかる欠点を改良すべく鋭意検討を重ねた結果、プロピレン重合体に次の一般

式(I)で示される特定の有機ホスファイト化合物及び才II族金属の石鹼を添加することにより、熔融加熱時及び高温加工後の熱安定性にすぐれたプロピレン重合体組成物を見出し本発明に到達した。

一般式(I)



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は各々独立して水素原子、アルキル、アリール、シクロアルキル、アリールアルキル、アルキルアリール、これらの置換された基、多価フェノール又は多価アルコール残基で水酸基が残っている基あるいは少なくともその一つがホスファイトエステルとなつている基を示す。)

本発明に於いて使用し得る才II族金属の石鹼としては、例えば、2-エチルヘキシル酸、ラウリン酸、ステアリン酸、ネオ酸、オレイン酸、リシノレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ナフテン酸、安息香酸、パラ-オ3ブ

特開 昭49-128044 (2)

テル安息香酸及びサリチル酸の如き安息香酸及びその誘導体、フェノールもしくはアルキルフェノール類及びアセト酢酸エステル等の $Na$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ 塩が挙げられる。

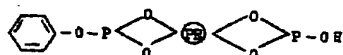
本発明に用いられる前記一般式(I)で表わされる代表的な化合物の平均示性式を挙げれば、例えば次の才1表の化合物がある。

才1表 (平均示性式)

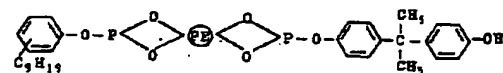
Ⓢ はペンタエリスリトール残基を示す。

又表中 $t-Bu$ はターシヤルブチル基を示す。

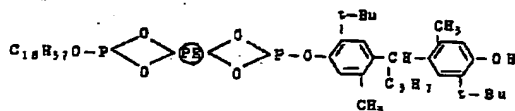
才 1



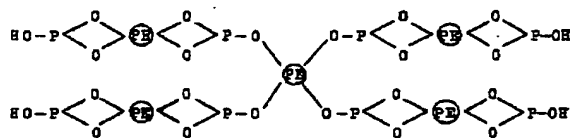
才 2



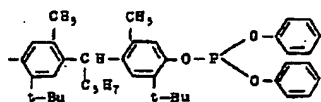
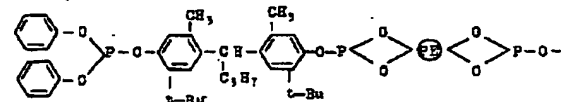
才 3



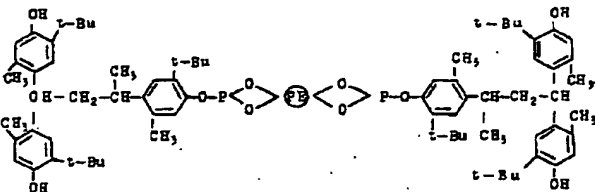
才 4



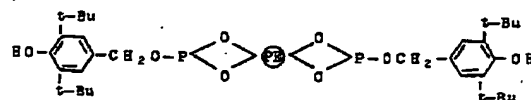
才 5



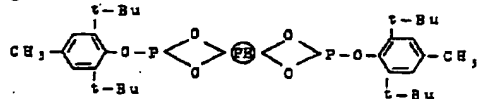
才 6



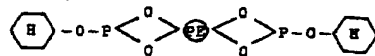
才 7



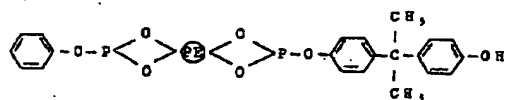
才 8



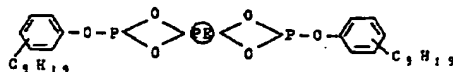
才 9



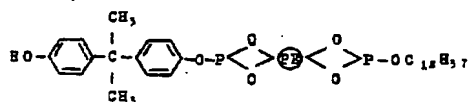
才 10



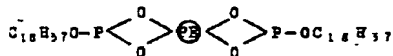
才 11



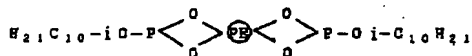
例 12



例 13



例 14



次に例 1 要に示した示性式の化合物の簡単な製法を記すと次の合成例の如くである。

## 合成例 - 1 例 2 の合成

38.0g (0.1 モル) のフェニル・ペンタエリスリトールジホスファイトに 22.0g (0.1 モル) のノニルフエノール及び 22.8g (0.1 モル) のビスフェノール A を加え、さらに触媒として 0.1g の炭酸カリウムを添加し、130℃で 3 時間反応させた後減圧下に脱フェノールを

時間加熱、攪拌後脱フェノールを行い脱フェノール量 51.7g で反応を停止した。冷却して融点 50～55℃のガラス状固体を得た。

P 含有量 理論値 13.3 %  
実験値 13.4 %

## 合成例 - 4 例 11 の合成

62.0g (0.2 モル) のトリフェニルホスファイト、13.7g (0.1 モル) のペンタエリスリトールおよび 44.0g (0.2 モル) のパラノニルフエノールを混合し、さらに触媒として 0.12g (0.1 重量%) の  $\text{K}_2\text{CO}_3$  を添加して、135℃で 3 時間加熱攪拌後減圧下に脱フェノールを行い、淡黄色液状物を得た。

(脱フェノール率 100 %)  
P 含有量 理論値 10.0 %  
実験値 8.8 %

## 合成例 - 5 例 12 の合成

38.0g (1 モル) のフェニル・ペンタエリスリトールホスファイト、27.0g (1 モル) のステアリルアルコール及び 22.8g (1 モル)

行い黄色液状物を得た。

(脱フェノール率 100 %)  
P 含有量 理論値 9.67 %  
実験値 9.76 %

## 合成例 - 2 例 9 の合成

62.0g (0.2 モル) のトリフェニルホスファイト、13.7g (0.1 モル) のペンタエリスリトール、19.8g (0.2 モル) のシクロヘキサノール及び 0.1 重量% の炭酸カリウムを触媒として混合し、140℃で 3 時間加熱反応後脱フェノールを行い淡黄色液状物を得た。

(脱フェノール率 100 %)  
P 含有量 理論値 15.9 %  
実験値 15.8 %

## 合成例 - 3 例 10 の合成

62.0g (0.2 モル) のトリフェニルホスファイト、13.7g (0.1 モル) のペンタエリスリトールおよび 22.8g (0.1 モル) のビスフェノール A を混合し、さらに 0.1g (0.1 重量%) の炭酸カリウムを添加して、140℃で 3

のビスフェノール A を混合し、さらに 0.88g (0.1 重量%) の  $\text{K}_2\text{CO}_3$  を加え、130℃で 3 時間加熱、攪拌後減圧下に脱フェノールを行いワックス状固体を得た。

(脱フェノール率 100 %)  
P 含有量 理論値 8.99 %  
実験値 8.85 %

これらの製法は単なる一例であつて、前述以外の方法によつても製造が可能であり、本発明はこれらの製法によつて何等制限をうけるものではない。

本発明における安定剤各成分の添加量は、該重合体 100 重量部に対して 0.01～5.0 重量部、特に 0.05～2.0 重量部が好ましい。

本発明においてプロピレン重合体としては、ポリプロピレン、プロピレンを主体とする他のオレフィン類、例えばエチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、スチレンなどとの共重合体、さらにポリプロピレンを主体とする他の重合体とのブレンド物が挙げられる。

本発明になるプロピレン重合体組成物にフェノール系抗酸化剤、硫黄系抗酸化剤などを併用添加することによりその効果を増大し、あるいはまた、新たな特性を賦与し、該重合体組成物の有用性を増大せしめる。

フェノール系抗酸化剤としては、例えば2,6-ジ-オ-3-ブチル-4-メチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-オ-3-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-オ-3-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-オ-3-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[4-メチル-6-(1-メチルシクロヘキシル)-フェノール]、1,1,3-トリリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-オ-3-ブチルフェノール)ブタン、オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-オ-3-ブチルフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-(3,5-ジ-オ-3-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,3,5-トリメチル-2,4,

6-トリリス(3,5-ジ-オ-3-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、4,4'-シクロヘキシリデンスビス(2-シクロヘキシルフェノール)、ステレン化クレゾール、2,6-ビス(1-メチルヘプタデシル)-2-クレゾール、1,3,5-トリリス(3,5-ジ-オ-3-ブチル-4-オキシ-ヒドロキシナモイル)ヘキサヒドロ-8-トリアジン、トリリス(3,5-ジ-オ-3-ブチル-4-オキシベンジル)イソシアヌレート、4-オキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ-[2,2,2]-オクタン-3-(3,5-ジ-オ-3-ブチル-4-オキシフェニル)-プロピオネートなどが挙げられる。

硫黄系抗酸化剤としては、例えばθ-チオ-ジプロピオン酸のエステル、例えば、ラウリル、ステアリル、ミリスチルまたはトリデシルエステル、ジフェニルチオ尿素などが挙げられる。

その他必要に応じてたとえば可塑剤、エポキシ安定剤、有機キレート剤、顔料、充填剤、発泡剤、帯電防止剤、防曇剤、プレートアウト防

止剤、表面処理剤、滑剤、酸化防止剤、難燃剤、光安定剤、紫外線吸収剤、螢光剤、防曇剤、殺菌剤、金属不活性化剤、光劣化剤、非金属安定化剤、エポキシ樹脂、硫黄エステル、チオ尿素誘導体、加工助剤、離型剤、補強剤などを包含させることができる。

次に本発明を実施例によつて説明する。

しかしながら、本発明は次にあげられた実施例によつて限定されるものではない。

#### 実施例 1 ~ 11

本発明になるポリプロピレン樹脂組成物のすぐれた熱安定性をみるために次の配合に従つて230℃、290℃において射出成型を行ない、それぞれ厚さ0.5mmのシートを作成し、160℃のギャーオープン中で劣化開始時間を測定した。得られた結果をオ2表に示す。

#### 配 合

未安定化ポリプロピレン樹脂	100	重量部
Irganox 1076 *	0.1	
ジステアリルチオジプロピオネート	0.3	

金属石鹼 (オ2表) 0.2

ホスファイト化合物 (オ2表) 0.2

\* スイス・タバカイギー社製フェノール系抗酸化剤

		才 2 表		160℃オープンライフ (hrs)		
		添 加 物 質		160℃オープンライフ (hrs)		
		金 属 石 鹼	ホスファイト	① 230℃ 射出成型シート	② 230℃ 射出成型シート	③/①×100
参考例 1	カルシウムステアレート	—	—	2 6 0	1 8 8	7 2
2	カルシウムステアレート	トリフェニルホスファイト	—	2 7 2	1 4 4	5 3
3	カルシウムステアレート	オクチルジフェニルホスファイト	—	2 7 2	1 4 4	5 3
4	カルシウムステアレート	トリスノニルフェニルホスファイト	—	2 7 2	1 5 6	5 7
実施例 1	カルシウムステアレート	—	1	2 7 2	2 4 8	9 1
2	カルシウムステアレート	—	2	2 8 0	2 4 8	8 9
3	カルシウムステアレート	—	3	2 9 2	2 5 6	8 8
4	カルシウムステアレート	—	10	2 8 0	2 4 8	8 9
5	カルシウムステアレート	—	11	2 7 2	2 4 8	9 1
6	カルシウムステアレート	—	12	2 8 0	2 4 8	8 9
7	カルシウムステアレート	—	13	2 8 0	2 4 8	8 9
参考例 5	—	—	12	2 8 0	1 8 8	6 7
6	—	—	13	2 8 0	1 8 8	6 7
7	亜鉛ステアレート	—	—	2 3 8	1 2 0	5 0
8	アルミニウムステアレート	—	—	2 6 0	1 6 4	6 3
9	カドミウムステアレート	—	—	2 6 0	1 8 8	7 2
10	ナトリウムステアレート	—	—	2 3 8	1 2 0	5 0
11	鉛ステアレート	—	—	2 3 8	1 6 4	6 9
実施例 8	カルシウムラウレート	—	4	2 8 0	2 4 8	8 9
9	カルシウムベンゾエート	—	10	2 8 0	2 3 6	8 4
10	マグネシウムステアレート	—	10	2 7 2	2 3 6	8 7
11	バリウムステアレート	—	10	2 8 0	2 3 6	8 4

## 実施例 12 ~ 20

プロピレン-エチレン共重合体を用いて次の配合により実施例 1 ~ 11 と同様のテストを行った。得られた結果を才 3 表に示した。

## 配 合

未安定化プロピレン/エチレン共重合体 100 重量部  
(エチレン 10%)

Topanol CA \* 0.1

DLTDP 0.25

金属石鹼 (才 3 表) 0.2

ホスファイト (才 3 表) 0.2

\* 英国 ICI 社製フェノール系抗酸化剤

## オ 3 表

添 加 物 質		160℃オープンライフ (hrs)		
金属石鹸	ホスファイト	① 250℃ 射出成型シート	② 290℃ 射出成型シート	③/①×100
参考例 12	バリウムリシノレート トリスノニルフエニルホスファイト	336	180	54
13	バリウムノニルフエネート	354	180	51
14	カルシウムオクトエート	336	192	57
15	カルシウムベンゾエート	336	180	54
16	カルシウムターシャリブチルベンゾエート	354	204	58
実施例 12	バリウムリシノレート ④ 12	354	300	85
13	バリウムノニルフエネート ④ 12	354	300	85
14	カルシウムオクトエート ④ 12	356	312	93
15	カルシウムベンゾエート ④ 12	356	312	93
16	カルシウムターシャリブチルベンゾエート ④ 12	356	300	89
17	マグネシウムオクトエート ④ 12	312	288	92
18	マグネシウムベンゾエート ④ 12	312	288	92
19	マグネシウムターシャリブチルベンゾエート ④ 12	312	288	92
20	ストロンチウムステアレート ④ 12	354	300	85
参考例 17	— トリスノニルフエニルホスファイト	354	192	54
18	— ④ 12	354	192	54

## 5. 添 附 書 類 の 目 録

- |             |     |
|-------------|-----|
| (1) 明 細 書   | 1 通 |
| (2) 委 任 状   | 1 通 |
| (3) 願 書 副 本 | 1 通 |

## 6. 前 記 以 外 の 代 理 人

東京都中央区日本橋横山町1の3中井ビル  
(7653) 弁理士 羽 島 修